

## PROCEDE DE PREPARATION DE COUCHES MINCES DE COMPOSES FLUORES UTILISABLES EN OPTIQUE ET COUCHES MINCES AINSI PREPAREES

**Patent number:** FR2773175  
**Publication date:** 1999-07-02  
**Inventor:** QUESNEL ETIENNE; ROBIC JEAN YVES; ROLLAND BERNARD  
**Applicant:** COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE (FR)  
**Classification:**  
- **International:** C23C16/28; C23C14/06; C23C16/08; C23C16/30; G02B1/10  
- **European:** C23C14/00F2F; C23C14/06P; C23C14/12  
**Application number:** FR19970016793 19971231  
**Priority number(s):** FR19970016793 19971231

Also published as:

 WO9935299 (A1)  
 EP0963457 (A1)

[Report a data error here](#)

### Abstract of FR2773175

The invention concerns a method for preparing at least one fluorinated compound film by vacuum deposit formation, which consists in, simultaneously with the vacuum deposition, also generating and/or introducing in the gas phase, at least a reducing species and elemental, molecular or bound fluorine, thereby producing during its deposit formation the fluorination of the fluorinated compound film. The invention also concerns the resulting thin films and thin film layers. Said films or film layers deposited on a substrate can ensure an optical function, such as mirror, spectral filter or antiglare coating, in the spectral field ranging from ultraviolet to infrared, or act as protective coating on optical components for example for protecting them against intense laser flux or against corrosive atmosphere.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 773 175

(21) N° d'enregistrement national :

97 16793

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 23 C 16/28, C 23 C 14/06, 16/08, 16/30, G 02 B 1/10

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 31.12.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.07.99 Bulletin 99/26.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère scientifique technique et industriel — FR.

(72) Inventeur(s) : QUESNEL ETIENNE, ROBIC JEAN YVES et ROLLAND BERNARD.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

(54) PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE COUCHES MINCES DE COMPOSÉS FLUORES UTILISABLES EN OPTIQUE ET COUCHES MINCES AINSI PRÉPARÉES.

(57) L'invention concerne un procédé de préparation d'au moins une couche de composé fluoré par dépôt sous vide, dans lequel, simultanément à l'opération de dépôt sous vide, on génère et/ou on introduit en outre dans la phase gazeuse, au moins une espèce chimique réductrice et du fluor élémentaire, moléculaire, ou lié, moyennant quoi on réalise pendant son dépôt la fluoration de la couche de composé fluoré.

L'invention a également trait aux couches minces et empilements de couches minces ainsi préparées.

Ces couches ou empilements déposés sur un substrat peuvent assurer une fonction optique de type miroir, filtre spectral ou revêtement antireflet, dans le domaine spectral allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, ou jouer le rôle de revêtement protecteur de composants optiques par exemple pour les protéger contre des flux lasers intenses ou contre des atmosphères corrosives.

FR 2 773 175 - A1



PROCEDE DE PREPARATION DE COUCHES MINCES DE COMPOSES  
FLUORES UTILISABLES EN OPTIQUE ET COUCHES MINCES AINSI  
PREPAREES

DESCRIPTION

5

Domaine technique.

L'invention concerne un procédé de préparation de couches, en particulier de couches minces, de composés fluorés utilisables en optique.

L'invention a également trait aux couches minces et empilements de couches minces ainsi préparées.

Ces couches ou empilements déposés sur un substrat peuvent assurer une fonction optique de type miroir, filtre spectral ou revêtement antireflet, dans le domaine spectral allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, ou jouer le rôle de revêtement protecteur de composants optiques par exemple pour les protéger contre des flux lasers intenses ou contre des atmosphères corrosives.

Etat de la technique antérieure.

Dans le domaine du traitement par couches minces des composants optiques, la réalisation d'une fonction optique donnée, par exemple de miroir, de filtre spectral ou de revêtement antireflet peut être remplie au moyen d'une couche ou d'un empilement de couches de matériaux d'indices optiques différents.

L'épaisseur totale d'un tel empilement est généralement de quelques dixièmes de micromètres à quelques micromètres.

Parmi les nombreux matériaux couramment utilisés, on peut citer :

- les composés oxydes comprenant, notamment, la silice (bas indice) mais aussi les différents oxydes de titane, tantale, zirconium, hafnium, aluminium, etc ... (hauts indices). Ces matériaux sont largement utilisés pour des applications dans le visible et, pour certains, dans l'ultraviolet.

- les matériaux spécifiquement destinés aux applications dans l'infrarouge, tels que les chalcogénures (ZnS, ZnSe) ou encore le germanium.

- les composés fluorures qui regroupent une large gamme de composés, par exemple de formule générale  $MF_x$  ou  $M_1 \dots M_n F_x$  où M est un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un lanthanide.

Ces composés constituent une classe de matériaux particulièrement intéressants pour des applications dans un domaine spectral très étendu comprenant aussi bien l'ultraviolet, le visible que l'infrarouge. En effet, la plupart de ces composés ont la particularité de présenter un très large domaine spectral de transparence, allant typiquement de 0,15 à 10  $\mu\text{m}$ .

Parmi les composés les plus connus on peut citer par exemple  $\text{YF}_3$ , et  $\text{ThF}_4$  qui sont couramment utilisés pour des applications dans l'infrarouge ;  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  qui sont mis en oeuvre comme matériau antireflet dans le visible, ou encore  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Les couches minces de fluorures sont généralement obtenues par des techniques de dépôt sous vide, en particulier des techniques d'évaporation sous vide. La plus simple de ces techniques opère par chauffage résistif et vaporisation du matériau à déposer.

Les matériaux ainsi déposés, sont de par leur pureté chimique et leur stoechiométrie, optiquement très transparents, mais ils présentent souvent une forte porosité, voire un caractère 5 inhomogène, une faible tenue mécanique et une sensibilité importante à l'environnement liée à une forte reprise d'eau.

Pour remédier à ce problème et densifier ces couches, la première solution consiste à déposer 10 les couches à chaud par exemple en chauffant les substrats sur lesquelles elles se déposent.

Cette technique de densification peut cependant conduire à une fissuration des dépôts, car 15 les fluorures présentent des coefficients de dilatation thermiques relativement importants, qui sont en moyenne dix fois ceux des oxydes, et qui se traduisent après dépôt par la présence dans les couches de contraintes de tension de plusieurs centaines de MPa.

Pour éviter les inconvénients apportés par 20 la densification par chauffage, il a été fait appel à d'autres procédés de dépôt dit procédés de dépôt énergétiques qui opèrent généralement à froid et utilisent des faisceaux d'ions, soit appliqués directement aux couches en croissance dans le cas de 25 l'évaporation assistée par faisceau d'ions (IAD ou Ion Assisted Deposition en anglais), soit utilisés pour pulvériser la source ou cible du matériau à déposer dans le cas de la pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS ou Ion Beam Sputtering en anglais).

Ces procédés de dépôt et de densification 30 constituent un moyen efficace pour limiter la porosité des dépôts mais ils génèrent par contre un net déficit en fluor dans les couches, ce qui, sur le plan optique se traduit par une forte augmentation de l'absorption

dans le domaine spectral de l'ultraviolet, voire du visible.

De manière plus précise, le déficit en fluor des matériaux fluorures tient essentiellement à deux phénomènes, l'un de ces phénomènes - comme on l'a déjà indiqué ci-dessus - est lié à la physique des procédés de dépôt sous vide, l'autre de ces phénomènes étant lié au comportement chimique de ces matériaux.

Il est en effet connu que lorsque les fluorures sont soumis à bombardement de particules, ils ont fortement tendance à relâcher du fluor.

Ce phénomène s'observe fréquemment lors de dépôts par pulvérisation ou encore par assistance ionique de couches de fluorures, voire également lors de l'évaporation par faisceaux d'électrons comme cela est décrit dans le document de N.N. Skvortsov, Yu.K.Ustinov et S.V.Yalyshko, sov.J.Opt.Technol., 54(9)(1987)541.

Ce manque de fluor peut être attribué, soit à une pulvérisation ionique préférentielle du fluor, soit à une désorption du fluor sous l'effet par exemple d'un faisceau électronique.

Pour que les procédés de dépôt énergétiques de couches minces de fluorure puissent être mises en oeuvre efficacement et de manière viable dans le domaine de l'optique, il est donc impératif que ces procédés soient associés à des méthodes de refluoration des couches, soit pendant le dépôt, soit après le dépôt.

Pour des raisons évidentes de simplification des procédés, il est préférable de réaliser simultanément le dépôt et la (re)fluoration des couches.

Ainsi dans les procédés de dépôt de couches minces en général, la compensation de la stoechiométrie

des dépôts se fait dans la mesure du possible par injection pendant le dépôt d'un gaz réactif contenant l'élément déficitaire, le procédé prenant alors le nom de procédé réactif.

5 Dans le cas particulier des fluorures des gaz réactifs généralement utilisés sont  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$ , ou encore du fluor  $F_2$  dont la mise en oeuvre n'est toutefois pas sans risque pour le matériel.

10 Ainsi le document de H. Schink, J. Kolbe, F. Zimmermann, D. Ristau et H. Welling, SPIE vol.1441 (1990) 327. et le document de J. Kolbe, H. Schink et D. Ristau, SVC (Society of Vacuum Coaters) 36th annual Technical Conference proceedings (1993) 44-50 décrivent le dépôt de couches minces de fluorures  $LaF_3$ ,  $AlF_3$  et 15  $MgF_2$  par des procédés réactifs d'évaporation assistée par faisceaux d'ions (IAD) ou de pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS) pour des applications dans l'ultraviolet profond en particulier pour des miroirs.

20 Des gaz fluorés tels que  $F_2$  et  $CF_4$  sont utilisés en tant que gaz réactifs pour compenser la sous-stoéchiométrie en fluor responsable d'une forte absorption optique aux courtes longueurs d'onde. Mais, 25 si de tels gaz permettent une certaine amélioration par rapport aux mêmes procédés mettant en oeuvre de l'oxygène comme gaz réactif, ils ne permettent toutefois d'atteindre qu'une légère diminution de cette absorption.

30 Le même constat est effectué dans le document de J.G. Cook, G.H. Yousefi, S.R. Das et D.F. Mitchell, Thin Solid Films, 217 (1992) 87-90 où dans un procédé de pulvérisation cathodique de  $CaF_2$ , l'introduction de  $CF_4$  dans le plasma, s'il induit bien 35 une nette compensation en fluor des couches générées, par contre, une forte absorption liée à la pollution des couches par le carbone.

Par ailleurs, dans un procédé d'évaporation assistée par faisceaux d'ions (IAD), l'utilisation de  $C_2F_6$  dans le canon d'assistance conduit à une faible compensation en fluor.

Enfin, le document JP-A-7 166 344 concerne le dépôt de fluorures par pulvérisation de cibles métalliques dans un plasma composé d'un gaz inerte et de fluor.

La qualité optique des couches déposées dans l'ultraviolet ou le visible, n'est cependant pas mentionnée, car le but recherché par ce document est plutôt de permettre une vitesse de dépôt élevée que de rechercher une transparence particulière.

Il ressort de ce qui précède que la refluoration de couches de fluorures déposées par les techniques de dépôt énergétique s'avère extrêmement difficile en mettant en oeuvre des gaz réactifs fluorés et n'a pu jusqu'à présent être réalisé avec succès.

C'est la raison pour laquelle on préfère souvent recourir à l'oxydation et réaliser, au lieu des fluorures, des composés oxyfluorures du type  $MF_{x-\epsilon}O_\epsilon$  qui présentent une bonne transparence dans l'ultraviolet mais dont le « gap » optique reste toutefois supérieur à celui des fluorures purs, ce qui pose des problèmes pour des applications dans l'ultraviolet profond.

Ainsi, le document de J.D.Targove, M.J. Messerly, J.P.Lehan, R.H. Potoff, H.A.Macleod, L.C.MC Intyre Jr et J.A.Leavitt, SPIE vol.678, (1986) 115, décrit-il l'assistance du dépôt de  $MgF_2$  par de l'oxygène, tandis que le document JP-A-8 134 637 est relatif à l'utilisation d'une cible d'oxyfluorure de magnésium pour assurer une faible absorption optique aux couches.

De même, la pulvérisation d'une cible constituée d'un mélange de fluorures du type  $CaF_2$ ,

Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> ou SrF<sub>2</sub> en opérant dans une atmosphère réactive contenant de l'oxygène a fait l'objet du document JP-A-8 171 002 qui a essentiellement pour but d'obtenir des couches transparentes, essentiellement dans le visible.

L'énumération des techniques citées ci-dessus fait clairement ressortir que la préparation et la (re)fluoration de couches minces de composés fluorés tels que les fluorures s'avère extrêmement difficile et n'a pas été jusqu'à présent mise en évidence et démontrée.

Ainsi, actuellement les techniques de fluoration utilisées, dont le principe repose sur la décomposition d'un gaz fluoré et sur la réaction du fluor ainsi produit avec le matériau sous-stoechiométrique déposé permettent difficilement de diminuer le coefficient d'extinction de monocouches de fluorures en dessous de  $k = 10^{-3}$  dans le visible.

Aux phénomènes de désorption du fluor, s'ajoute le fait que les matériaux fluorures utilisés comme source de vapeur pour la condensation d'un film mince sont généralement très sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation, en particulier quand ces matériaux se présentent sous forme de poudre.

En conséquence, les sources de pulvérisation étant en général sous forme de poudres frittées, elles contiennent non seulement le composé fluorure (MF<sub>x</sub>) mais également les dérivés hydrolysés (MF<sub>x-y</sub>(OH)<sub>y</sub>) ou oxydés (MF<sub>x-z</sub>O<sub>z/2</sub>). La proportion de ces sous-produits peut atteindre quelques pourcents et ils sont à l'origine d'une grande part du déficit des couches en fluor.

Pour ce qui concerne l'évaporation, la forte sensibilité des fluorures à l'humidité, voire à l'oxydation, fait que la couche ou éventuellement la

charge d'évaporation déficiente en fluor auront tendance à compenser les lacunes de fluor par de l'oxygène ou des groupes hydroxydes -OH, dans la limite de la concentration de ces espèces dans le vide résiduel de l'enceinte de dépôt.

Le but de l'invention est de fournir un procédé de préparation de couches minces de matériau fluorés qui ne présentent pas les inconvénients, limitations et désavantages de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur cité ci-dessus.

Ce but et d'autres encore sont atteints conformément à l'invention, par un procédé de préparation d'au moins une couche de composé fluoré par dépôt sous vide, dans lequel, simultanément à l'opération de dépôt sous vide, on génère ou on introduit en outre dans la phase gazeuse, au moins une espèce chimique réductrice et du fluor élémentaire, moléculaire, ou lié, moyennant quoi on réalise pendant son dépôt, la fluoration de la couche de composé fluoré.

Le procédé selon l'invention se différencie donc fondamentalement des procédés de l'art antérieur décrit ci-dessus, en ce sens que son principe repose sur la combinaison d'une double réaction chimique, qui consiste d'une part en une réduction du composé fluoré tel que le fluorure partiellement oxydé à cause de la contamination par l'oxygène, et d'autre part, ensuite, en sa fluoration.

Ces deux réactions sont rendues possible par la génération ou l'introduction dans l'enceinte à vide et/ou en un autre point situé en dehors de celle-ci, non seulement de fluor mais aussi d'espèces chimiques réductrices comme de l'hydrogène actif.

Cette démarche est totalement surprenante et va à l'encontre de celle jusqu'à présent suivie dans l'art antérieur impliquant uniquement une fluororation.

5 Avantageusement, cette espèce chimique réductrice et/ou ce fluor sont générés et/ou introduits in-situ c'est-à-dire directement dans l'enceinte, ou réacteur, ou se déroule l'opération de dépôt sous vide.

10 Il est bien évident que cette espèce chimique réductrice et/ou ce fluor peuvent également être générés et/ou introduits « ex-situ », par exemple dans un réacteur et/ou une enceinte séparées.

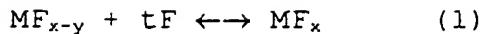
15 A titre d'exemple pour le fluor élémentaire, moléculaire ou lié on peut citer par exemple les espèces suivantes : F, F<sub>2</sub>, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CHF, CF<sub>4</sub> etc...

Pour activer la fluororation, une réalisation avantageuse de l'invention consistera à favoriser dans la phase gazeuse la production de fluor élémentaire ou monoatomique F. Cette génération de fluor élémentaire ou monoatomique se fera de préférence in-situ.

20 Les inventeurs ont mis en évidence que dans l'art antérieur la réaction de (re)fluororation se fait essentiellement avec des formes hydrolysées ou oxydées du composé fluoré tel qu'un fluorure, et peu avec des formes sous stoechiométriques du composé fluoré, telles que des formes sous stoechiométriques du fluorure MF<sub>x</sub>.

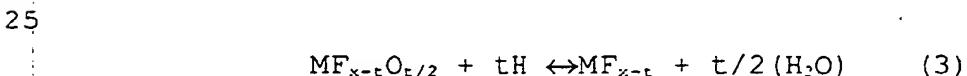
25 Dans les procédés de (re)fluororation utilisés jusqu'à présent, où l'on procède à l'introduction uniquement de gaz fluorés et à leur décomposition, celle-ci a pour but unique de générer simplement du fluor.

30 Ce fluor doit chimiquement interagir avec les composés fluorés tels que les fluorures sous-stoechiométriques, par exemple, selon la réaction suivante :



5 Pour favoriser cette réaction, cela suppose de réduire les formes oxydées ou hydrolysées des composés fluorés tels que les fluorures, pour aboutir au composé  $MF_{x-t}$  susceptible de réagir avec le fluor, une telle réduction, fondamentale dans le procédé selon 10 l'invention, et rendue possible par la présence d'espèces chimiques réductrices, de préférence fortement réductrices, n'est jamais réalisée dans l'art antérieur.

15 Selon l'invention et grâce à la génération d'espèces chimiques réductrices telles que de l'hydrogène actif, et de fluor de préférence de fluor monoatomique F, on accroît, au contraire de l'art antérieur, la production d'espèces sous stoechiométriques de type  $MF_{x-t}$  et on déplace vers la droite l'équilibre de la réaction de (re)fluoration (1) 20 décrite ci-dessus en favorisant les réactions de réductions (2) et (3) qui, outre la réaction (1) de fluoruation, entrent en jeu dans le processus.



30 Dans le procédé selon l'invention, on assure à la fois une réduction, notamment des hydroxydes ou oxydes des composés fluorés tels que des fluorures, ainsi qu'une fluoruation efficace.

35 Le procédé selon l'invention permet d'assurer une compensation en fluor des couches

5 s'accompagnant entre autres non seulement d'une diminution de la contamination en oxygène des fluorures déposés, mais également d'une diminution drastique de l'absorption optique, en particulier dans le visible et l'ultraviolet.

Les couches préparées par le procédé selon l'invention présentent donc une combinaison de propriétés jamais atteintes par les couches de l'art antérieur.

10 Les composés fluorés dont les couches, en particulier les couches minces, sont préparées par le procédé selon l'invention ne sont pas limités et peuvent être aussi bien des composés organiques que des composés inorganiques.

15 Parmi les composés inorganiques, on peut citer les fluorures et en particulier les fluorures de métaux déjà cités plus haut, par exemple les fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux, les fluorures de lanthanides, et les fluorures d'autres métaux tels que  $YF_3$ ,  $AlF_3$ , etc..., et les fluorures mixtes de ceux-ci.

20 A titre d'exemple, on peut mentionner  $MgF_2$ ,  $ThF_4$ ,  $YF_3$ ,  $LaF_3$ ,  $NdF_3$ ,  $CeF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $LiF$ ,  $ErF_3$ ,  $BaF_2$ ,  $KF$  ou encore  $YLiF_4$ ,  $Y_3KF_{10}$ ,  $LiErF_4$ ,  $KCeF_4$ ,  $K_3CeF_6$ ,  $Ba_3AlF_9$ ,  $Ba_3Al_2F_{12}$ ,  $Ba_2Al_3F_{13}$ ,  $Ba_2Y_2F_8$  et  $YBaF_5$  etc...

25 Parmi les composés organiques, on peut citer par exemple les polymères fluorés, de préférence le poly(tétrafluoroéthylène).

30 Par espèce chimique réductrice, et de préférence fortement réductrice, on entend généralement selon l'invention des espèces énergétiques par exemple de type ionique ou monoatomique qui sont réactives, de préférence hautement réactives, et qui présentent par ailleurs une durée de vie suffisante pour participer aux réactions décrites précédemment.

Ladite espèce réductrice, de préférence fortement réductrice, peut être toute espèce réductrice adéquate.

Cette espèce est de préférence issue de l'hydrogène ou d'un gaz hydrogéné par exemple d'un alcane ou alcène gazeux, tel que le méthane, l'éthane, le propane, le butane etc..., mais cette espèce est de préférence encore issue de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'il s'agit généralement d'hydrogène dit actif.

L'espèce réductrice et le fluor tel que le fluor monoatomique sont généralement produits par décomposition d'un gaz unique ou d'un mélange de gaz.

Dans le cas où l'on met en oeuvre un mélange de gaz, on introduit simultanément dans l'enceinte où est réalisée la fluoration et/ou le dépôt, d'une part un gaz riche en fluor ou du fluor, éventuellement dilué par un gaz neutre ou rare tel que Ar, Ne, Kr ou Xe, et d'autre part un gaz susceptible lors de sa décomposition de générer ladite espèce réductrice, de préférence fortement réductrice, ce dernier gaz est de préférence de l'hydrogène, ladite espèce réductrice étant donc alors de l'hydrogène actif.

De préférence, ledit gaz riche en fluor est choisi parmi les alcanes et alcènes perfluorés gazeux de 1 à 4 atomes de carbone, le  $SF_6$ , le  $NF_3$  et le  $NH_4F$ .

Dans le cas où l'on met en oeuvre un gaz unique, il est choisi de préférence parmi les alcanes et alcènes partiellement fluorés de 1 à 4 atomes de carbone tels que  $CHF_3$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CH_3F$ , et le fluorure d'hydrogène HF. De préférence, ce gaz est dilué par un gaz neutre ou rare tel que Ar, Ne, Kr et Xe.

Pour favoriser la production d'espèces monoatomiques fortement réactives et par exemple la

décomposition du ou des gaz introduits, on a recours de préférence, totalement ou en partie, à un plasma.

Ce plasma pourra être par exemple celui généré par la source ionique de pulvérisation ou de bombardement d'assistance (IAD), ou celui généré par une source ionique indépendante du dépôt.

Avantageusement, ladite espèce fortement réductrice et/ou ledit fluor tel que ledit fluor monoatomique sont générés près de la surface à fluorer et/ou des cibles ou sources.

Autrement dit la localisation de la génération des espèces et/ou du fluor, tel que ledit fluor monoatomique, est préférentiellement près ou juste au niveau de la surface des cibles de matériaux fluorures ou des sources d'évaporation, dans le cas respectivement des procédés de pulvérisation ou d'évaporation, et/ou également près des dépôts, en particulier pour l'évaporation assistée par faisceaux d'ions (IAD).

En effet, le procédé de dépôt sous vide concerné par l'invention est généralement un procédé de dépôt énergétique choisi parmi la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS), la pulvérisation par faisceau d'ions assistée ioniquement (DIBS, D signifiant « Dual » c'est-à-dire qu'il s'agit du procédé IBS assisté par un second faisceau d'ions), la pulvérisation cathodique, et l'évaporation assistée par faisceau d'ions (IAD).

Le choix de cette dernière technique est avantageux car elle produit un flux de matière dix à cent fois plus énergétique que l'évaporation classique et elle permet d'induire dans les couches de fluorures des contraintes de compression, ce qui permet outre le dépôt de couches minces, le dépôt de couches

d'épaisseur supérieure à 1 voire 2  $\mu\text{m}$  et de structures épaisses allant jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ .

Un tel dépôt n'est pas possible dans l'art antérieur car les contraintes internes de tension favorisent le faïençage des couches.

On note que ces procédés de dépôts opèrent à température modérée, généralement inférieure à 100°C, il sera ainsi possible à froid de déposer des traitements optiques antireflet et denses sur tout type de substrat par exemple en plastique (verres organiques) ne supportant pas des températures élevées.

L'invention concerne également la ou les couche(s) en particulier la ou les couche(s) mince(s) préparée(s) par le procédé selon l'invention.

Ces couches notamment minces, comme on l'a déjà mentionné plus haut présentent à la fois notamment des propriétés de transparence optique sur un large domaine spectral, une excellente compacité et une composition chimique spécifique. Autrement dit le procédé selon l'invention permet notamment dans les couches minces de fluorure de favoriser une amélioration de leurs propriétés physiques et mécaniques (densité, dureté, contraintes interne de compression...) tout en leur conservant une faible absorption optique, notamment dans le domaine spectral non seulement visible mais aussi UV.

Plus précisément les couches selon l'invention et en particulier les couches de fluorures se caractérisent par une transparence optique telle que le coefficient d'extinction  $k$  mesuré à 351 nm est inférieur ou égal à  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Cette transparence reste généralement valable dans le domaine spectral du visible c'est-à-dire que le coefficient d'extinction  $k$  mesuré à 514 nm est inférieur ou égal à  $10^{-4}$ .

La composition chimique des couches minces de fluorure selon l'invention est par ailleurs caractérisée par le fait qu'elles sont quasiment stoechiométriques, généralement à 10 % près ou moins, 5 c'est-à-dire que le rapport de composition  $x = [F]/[M]$  est proche du rapport de composition pour le matériau massif  $MF_x$  à 10% près ou moins.

Le rapport de composition s'accompagne d'une contamination (pollution) en oxygène très limitée 10 généralement inférieure à 3 at % et de préférence inférieure à 1 at %.

Par ailleurs, et dans la mesure où ces couches sont issues de procédés énergétiques utilisant des faisceaux d'ions, elles se caractérisent également 15 par le fait qu'elles contiennent une contamination en gaz rare(s), c'est-à-dire qu'elles contiennent à l'état d'impuretés, de un à quelques dixièmes de % à un à quelques pourcents par exemple de 0,1 à 10 % d'atomes de gaz rares tels que Ne, Ar, Kr, Xe.

20 Les couches de fluorure selon l'invention se définissent enfin par une excellente compacité caractérisée par une densité élevée généralement supérieure ou égale à 85 % de préférence supérieure ou égale à 90 %, de la densité du matériau massif.

25 Il en résulte donc que pour les matériaux fluorures non hygroscopiques tels que par exemple  $YF_3$ ,  $MgF_2$  et  $CaF_2$ , les couches reprennent très peu d'eau. Autrement dit les pertes optiques infrarouge mesurées à une longueur d'onde  $\lambda$  de 2,9  $\mu\text{m}$  restent inférieures à 1 30 % pour une couche de 500 nm.

Les couches selon l'invention ont de manière générale une épaisseur de 0,01 à 5  $\mu\text{m}$ . Cependant, il s'agira de préférence de couches dites minces.

Il est à noter que, selon l'invention, le terme « couches minces » désigne des couches dont l'épaisseur est de préférence de 0,01 à 1  $\mu\text{m}$ .

Comme on l'a déjà indiqué plus haut lorsque 5 la technique de dépôt mise en oeuvre dans le procédé de l'invention est une technique IBS il est possible de déposer des couches relativement épaisses c'est-à-dire d'une épaisseur supérieure à 1 à 2  $\mu\text{m}$  et de préférence de 0,01 à 5  $\mu\text{m}$ , et donc des structures ou empilements 10 également épais avec une épaisseur (voir plus bas) de 0,1 à 20  $\mu\text{m}$ .

Un tel dépôt de couches épaisses de fluorures n'était pas possible avec les procédés de l'art antérieur dans lesquels les couches de fluorure 15 déposées présentent des contraintes internes de tension qui favorisent le faïençage des couches.

Les couches selon l'invention peuvent être par exemple des couches dites à haut indice ou bas indice.

20 A titre d'exemple de matériaux fluorures convenant pour la réalisation des couches d'indice haut on peut citer les fluorures  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  et  $\text{SrF}_2$ .

25 A titre d'exemple de matériaux fluorures convenant à la réalisation des couches d'indice bas, on peut citer les fluorures  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{AlF}_3$ .

30 L'invention a également trait à un empilement multicouche comprenant plusieurs couches en particulier couches minces telles que définies ci-dessus. Le nombre, la nature, l'épaisseur, les propriétés et l'arrangement des couches de l'empilement peut être quelconque.

Généralement, l'empilement multicouche comprendra de 2 à 100 couches et l'épaisseur totale d'un tel empilement est par exemple de 0,1 à 20  $\mu\text{m}$ .

De tels empilements sont décrits en détail 5 dans la demande FR 96 07759 à laquelle il est fait expressément référence ici.

L'invention concerne enfin les composants optiques comprenant, éventuellement sur un substrat une couche ou un empilement multicouche tel qu'il est 10 décrit ci-dessus.

Les empilements multicouches selon 15 l'invention peuvent être utilisés pour la réalisation de miroirs dans le domaine ultraviolet, notamment centrés à des longueurs d'onde typiques par exemple 193, 248 ou 350 nm.

Ces miroirs peuvent être mis en oeuvre dans 20 les cavités lasers ou pour le transport du faisceau dans le cas, par exemple, de lasers excimers ou à électrons libres. L'invention permet en particulier de réaliser des miroirs « tout fluorure » épais (d'une épaisseur de 1 à 6  $\mu\text{m}$ ) et peu absorbants utilisables dans le domaine de l'ultraviolet.

Les empilements peuvent être aussi utilisés 25 pour réaliser des fonctions plus complexes de miroirs trichroïques ou de filtres spectraux capables de résister à des fluences lasers élevées, c'est notamment le cas des miroirs séparateurs d'harmoniques centrés à 351 nm pour l'application dans les lasers à très haute énergie où précisément une résistance à des fluences lasers élevées est requise.

Les empilements conviennent également pour 30 réaliser des revêtements antireflet dans l'IR, le visible ou l'UV, transparents peu absorbants, stables optiquement et mécaniquement pour toute application 35 nécessitant un tel revêtement.

L'invention concerne également -du fait que le dépôt est effectué « à froid »- comme on l'a déjà mentionné plus haut, des revêtements antireflet et denses constitués par une couche ou un empilement selon l'invention sur des substrats sensibles à la chaleur, ne supportant pas des températures élevées tels que les matières plastiques, de tels revêtements trouveront leur application en particulier dans le domaine de la lunetterie pour les verres dits « organiques ».

Les empilements peuvent également être utilisés comme protection de composants optiques déjà existants par exemple de miroirs en oxyde pour améliorer leur teneur au flux laser, de hublots de cavité laser excimer, contre l'attaque par des atmosphères corrosives.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins joints dans lesquels:

#### Brève description des dessins

La figure 1 est un graphique illustrant l'influence du procédé de fluoration sur la transparence de couches de  $YF_3$ .

On a porté le coefficient d'extinction  $k$  respectivement à 514 nm (zone hachurée) et à 351 nm (zone tramee) pour des échantillons A, B, C, 30 représentant des dépôts réalisées par des procédés différents, à savoir selon l'art antérieur (échantillons A et B) et selon la présente invention (échantillon C).

La figure 2 est un diagramme illustrant la réflexion  $R$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm)

d'un miroir tout fluorure comprenant un empilement de 30 paires de couches  $YF_3/LiF$  préparé par le procédé de l'invention.

5 L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE 1 : dépôt de monocouches de fluorure d'yttrium.

10 Dans cet exemple, on dépose des couches de fluorure d'yttrium ( $YF_3$ ) par pulvérisation par faisceau d'ions d'une cible de  $YF_3$ .

15 EXEMPLE 1A.

Dans cet exemple, on réalise un dépôt d'une couche de fluorure d'yttrium par un procédé selon l'art antérieur dans des conditions non réactives et en 20 utilisant donc aucun gaz réactif. Les conditions précises du procédé sont les suivantes :

- Cible en  $YF_3$ , frittée
- Gaz de pulvérisation : Xe
- Energie de pulvérisation : 1 keV.

25 Le dépôt ainsi obtenu est dénommé échantillon A.

EXEMPLE 1B.

30 Dans cet exemple, on réalise un dépôt d'une couche de fluorures d'yttrium par un procédé selon l'art antérieur dans des conditions réactives utilisant uniquement un gaz de fluoration ( $CF_4$ ).

Les conditions précises du procédé sont les mêmes que précédemment (Exemple 1A) à ceci près que l'on utilise un gaz réactif supplémentaire, le CF<sub>4</sub>.

Le dépôt ainsi obtenu est dénommé  
5 échantillon B.

EXEMPLE 1C.

10 Dans cet exemple, on réalise un dépôt d'une couche de fluorure d'yttrium par le procédé selon l'invention, dans lequel on met en oeuvre un mélange de gaz constitué d'hydrogène et de CF<sub>4</sub>, permettant à la fois une réduction par l'hydrogène et une fluoruration.

15 Les conditions précises du procédé sont les mêmes que celles de l'échantillon A, à ceci près que l'on utilise en plus le mélange de gaz réactif H<sub>2</sub> et CF<sub>4</sub>.

Le dépôt ainsi obtenu est dénommé  
échantillon C.

20 On a reporté dans le tableau I, les caractéristiques des couches déposées dans les exemples 1A, 1B et 1C (échantillons A, B, et C).

TABLEAU I

	coefficient d'extinction k à 351 nm	Densité* et (% de la densité du YF <sub>3</sub> massif)	F/Y	Oxygène (%)	Gaz de pulvérisation : Xe (%)
Ech A	$3 \cdot 10^{-2}$	4,5 (88,8%)	2,2-2,3	7	0,3
Ech B	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4,8 (94,7%)	2,3	2	0,3
Ech C	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,7 (92,7%)	2,75-3	≤ 1	0,3

5 A titre de comparaison et pour le calcul du pourcentage de la densité du YF<sub>3</sub> massif ce dernier a une densité de 5,07.

10 Il ressort de ce tableau I que les couches (échantillon C) déposées en utilisant le procédé de l'invention, se distinguent des couches déposées par les procédés de l'art antérieur (échantillons A et B) en ce qu'elles présentent à la fois une composition quasiment stoechiométrique (à dix pour cents près), un taux de contamination en oxygène très faible, inférieur 15 à 3%, et même inférieur ou égal à 1%, et un coefficient d'extinction à 351 nm très inférieur à  $5 \cdot 10^{-4}$  puisqu'il est égal à  $1,5 \cdot 10^{-5}$ , au lieu de  $3 \cdot 10^{-2}$  pour l'échantillon A, et de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  pour l'échantillon B.

20 Les couches selon l'invention (échantillon C) présentent, comme les autres couches pulvérisées de l'art antérieur (échantillon B) une densité élevée, dans tous les cas égale ou supérieure à 85% de la densité du fluorure d'yttrium massif, ainsi qu'une contamination en gaz rare (dans le tableau du Xénon)

qui est caractéristique du procédé de pulvérisation utilisé.

On a par ailleurs reporté sur la figure 1 les coefficients d'extinction des différents dépôts réalisés dans les conditions des exemples 1A, 1B et 1C.

Ce graphique permet de nouveau de démontrer l'efficacité du procédé selon l'invention.

Les coefficients d'extinction des différents dépôts (échantillons A, B, C) ont été mesurés aux longueurs d'ondes de 351 nm et 514 nm par spectrophotométrie ou par la méthode de la déviation photothermique.

On constate qu'un procédé classique de l'art antérieur, mais ne mettant en oeuvre qu'un gaz de fluoruration (ex. 1B, échantillon B) ne conduit qu'à une faible diminution de l'absorption du fluorure, puisque une longueur d'onde de 351 nm,  $k$  évolue de  $3.10^{-2}$  à  $1,5.10^{-2}$  tandis que dans le domaine spectral visible, à une longueur d'onde de 514 nm,  $k$  passe de  $1,2.10^{-2}$  à  $10^{-4}$ .

En revanche, le procédé selon l'invention (ex. 1C, échantillon C) conduit à une diminution drastique du coefficient d'extinction du fluorure d'yttrium, qui, à une longueur d'onde de 351 nm, chute de trois ordres de grandeur pour atteindre une valeur de  $1,5.10^{-5}$ . La même tendance est observée à la longueur d'onde de 514 nm sur la figure 1.

EXEMPLE 2 : Dépôt de monocouches de fluorure de lithium.

30

Dans cet exemple, on dépose des couches de fluorure de lithium (LiF) par pulvérisation par faisceau d'ions d'une cible de LiF.

35

EXEMPLE 2A.

5 Dans cet exemple, on réalise un dépôt d'une couche de fluorure de lithium (LiF) par un procédé selon l'art antérieur dans des conditions de pulvérisation non réactives qui n'utilisent donc aucun gaz réactif, et en particulier aucun gaz de fluoration.

10 Les conditions précises du procédé sont identiques à celles de l'exemple 1A.

15 Les couches ainsi préparées selon l'art antérieur présentent, à une longueur d'onde de 351 nm, un coefficient d'extinction  $k$ , mesuré par la technique de déviation photothermique de  $1.10^{-2}$  qui résulte d'une forte déficience en fluor.

15

EXEMPLE 2B

20 Dans cet exemple, on réalise un dépôt d'une couche de fluorure de lithium (LiF) par le procédé selon l'invention dans lequel on met en oeuvre un mélange de gaz constitué de  $H_2$  et de  $CF_4$ , permettant à la fois une réduction par l'hydrogène, et une fluoration.

25 Les conditions précises du procédé sont identiques à celles de l'exemple 1C.

30 On mesure le coefficient d'extinction  $k$  de la même manière que dans l'exemple 2A et à la même longueur d'onde de 351 nm. On constate que, grâce au procédé selon l'invention le coefficient d'extinction  $k$  a pu être diminué de quasiment trois ordres de grandeurs puisqu'il n'est plus que de  $4,5.10^{-5}$ .

35 A l'instar de l'exemple 1, concernant les couches de  $YF_3$ , l'exemple 2 démontre que le procédé selon l'invention est très efficace pour améliorer la transparence des couches de LiF.

Ces exemples prouvent que le procédé selon l'invention est d'application générale et pourra donc s'étendre à tout type de matériau fluorure.

5

EXEMPLE 3 : Réalisation d'un miroir tout fluorure formé d'un empilement de 30 paires de couches.

On réalise dans cet exemple un empilement multicouche  $YF_3/LiF$ , un tel empilement fait l'objet de la demande de brevet français n°96 07759, à laquelle on pourra se reporter.

Les empilements classiques utilisent une succession de couches quart d'onde alternant le haut indice (H:  $YF_3$ ) et le bas indice (B:  $LiF$ ). L'indice de réfraction de ces deux matériaux déposés par le procédé selon l'invention vaut, respectivement 1,53 et 1,40 à la longueur d'onde de 355 nm.

Dans ces conditions, le calcul montre qu'un empilement de formule 30 (HB)H2B présente à 355 nm une réflectivité maximale de 97,5%. En pratique, une telle réflexion ne peut être atteinte que si l'absorption dans les couches de l'empilement ne dépasse pas un certain niveau pour permettre à la lumière incidente de pénétrer jusqu'au fond du miroir et de bénéficier ainsi de la réflexion à toutes les interfaces. Le calcul montre que cela suppose que le coefficient d'absorption de chacune des couches ne dépasse pas  $k = 10^{-4}$ .

Un tel miroir de 30 paires de couches a été réalisé en utilisant le procédé de l'invention: c'est-à-dire que les conditions de dépôt sont celles des exemples 1C et 2B précédents.

La réponse optique en réflexion d'un tel miroir est présenté sur la figure 2.

On observe une réflexion maximale de 97,44 %, très proche de la valeur théorique.

Un tel résultat ne peut être obtenu que parce que le procédé réactif selon l'invention utilisé permet de garantir, dans l'empilement, le dépôt de monocouches suffisamment transparentes. Il est à noter que le centrage du miroir est décalé par rapport à 355 nm car le miroir a été calculé pour une incidence de 30° alors que la mesure spectrophotométrique est faite sous une incidence de 6°.

Ajoutons, enfin, que le traitement présenté dans cet exemple, malgré son épaisseur de 4  $\mu\text{m}$ , fait preuve d'une parfaite stabilité mécanique.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'au moins une couche de composé fluoré par dépôt sous vide, dans lequel, simultanément à l'opération de dépôt sous vide, on génère et/ou on introduit en outre dans la phase gazeuse, au moins une espèce chimique réductrice et du fluor élémentaire, moléculaire, ou lié, moyennant quoi on réalise pendant son dépôt la fluoration de la couche de composé fluoré.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdits composés fluorés sont choisis parmi les fluorures de métaux et les polymères fluorés.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 dans lequel ladite espèce chimique réductrice et/ou ledit fluor sont générés et/ou introduits in-situ.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel ledit fluor est du fluor élémentaire ou monoatomique F.

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite espèce chimique réductrice est une espèce de type monoatomique ou ionique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel ladite espèce réductrice est issue de l'hydrogène ou d'un gaz hydrogéné.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel ladite espèce réductrice et ledit fluor sont produits par décomposition d'un gaz unique ou d'un mélange de gaz.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ledit mélange de gaz comprend un gaz riche en fluor, ou du fluor, éventuellement dilué par un gaz neutre ou rare, et un gaz susceptible lors de sa

décomposition de générer ladite espèce chimique réductrice.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel ledit gaz riche en fluor est choisi parmi les alkanes et alcènes perfluorés gazeux de 1 à 4 atomes de carbone, le SF<sub>6</sub>, le NF<sub>3</sub> et le NH<sub>2</sub>F.

10. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ledit gaz unique est choisi parmi les alkanes et alcènes partiellement fluorés de 1 à 4 atomes de carbone, et le fluorure d'hydrogène HF, éventuellement dilué par un gaz neutre ou rare.

11. Procédé selon la revendication 8 dans lequel ledit gaz susceptible lors de sa décomposition de générer ladite espèce chimique réductrice est l'hydrogène et dans lequel ladite espèce est de l'hydrogène actif.

12. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ladite décomposition est réalisée totalement ou partiellement sous l'influence d'un plasma.

13. procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel ladite espèce réductrice et/ou ledit fluor sont générés près de la surface à fluorer et/ou des cibles ou sources.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel l'opération de dépôt sous vide est réalisée par une technique de dépôt énergétique choisie parmi la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS), la pulvérisation cathodique, la pulvérisation par faisceau d'ions assistée ioniquement (DIBS) et l'évaporation assistée par faisceau d'ions (IAD).

15. Procédé selon la revendication 2 dans lequel lesdits fluorures sont choisis parmi les fluorures de métaux alcalins et alcalino terreux, les fluorures de lanthanides, et les fluorures d'autres

métaux tels que  $YF_3$ , et  $AlF_3$ , et les fluorures mixtes de ceux-ci.

16. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que ledit polymère fluoré est le 5 poly(tétrafluoroéthylène).

17. Couche préparée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Couche transparente de fluorure de métal  $MF_x$  présentant une composition quasi 10 stoechiométrique, un taux de contamination en oxygène inférieure à 3 % en poids, et un coefficient d'extinction  $k$  mesuré à 351 nm inférieur ou égal à  $5 \cdot 10^{-4}$ .

19. Couche selon la revendication 18 15 présentant en outre une densité supérieure ou égale à 85 % de la densité du matériau massif.

20. Couche selon l'une quelconque des revendications 18 et 19 présentant en outre un coefficient d'extinction mesuré à 514 nm inférieur ou égal à  $10^{-4}$ .

21. Couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 20 contenant en outre une contamination en gaz rare(s).

22. Couche selon l'une quelconque des revendications 17 à 21 ayant une épaisseur de 0,01 à 5  $\mu m$ .

23. Couche selon la revendication 20 qui est une couche mince d'une épaisseur de 0,01 à 1  $\mu m$ .

30. Empilement multicouche comprenant, plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications 17 à 23.

35. Composant optique comprenant, éventuellement sur un substrat, une couche selon l'une des revendications 17 à 23 et/ou un empilement multicouche selon la revendication 24.

26. Composant optique selon la revendication 25 jouant le rôle de miroir, de miroir trichroïque, de filtre spectral, de revêtement antireflet, de revêtement protecteur.

1/1

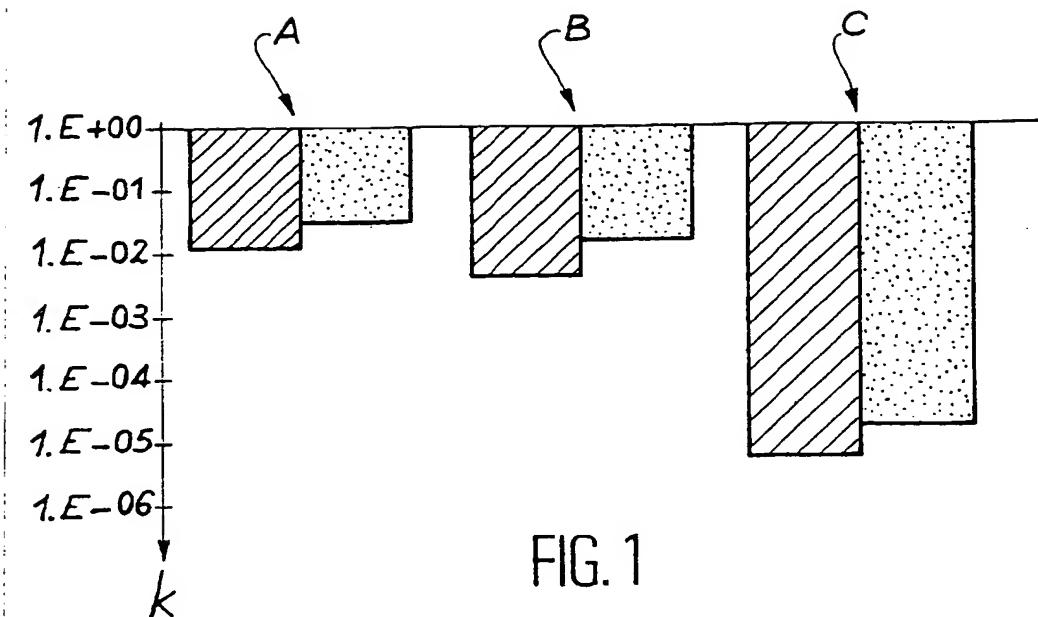


FIG. 1

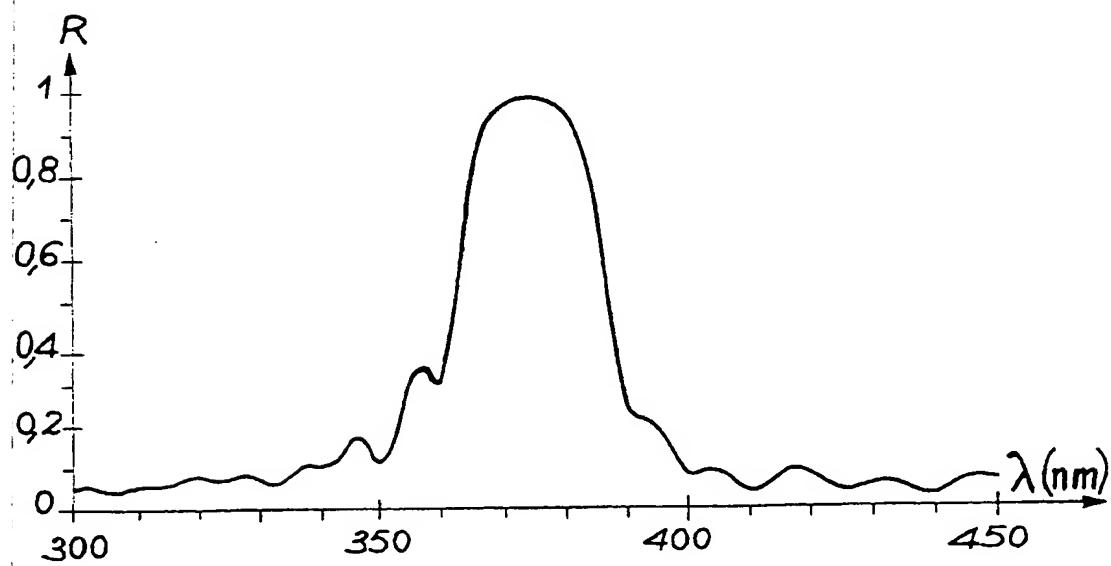


FIG. 2

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 553433  
FR 9716793

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concemées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9750 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 97-545808 XPC02076932 &amp; JP 09 263936 A (OLYMPUS OPTICAL CO LTD) , 7 octobre 1997 * abrégé *</p> <p>-&amp; PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 98, no. 2, 30 janvier 1998 &amp; JP 09 263936 A (OLYMPUS OPTICAL CO LTD), 7 octobre 1997 * abrégé *</p> <p>---</p>	1-8, 11-15, 17,25,26
Y	<p>COOK J G ET AL: "R.F. MAGNETRON DEPOSITION OF CALCIUM FLUORIDE" THIN SOLID FILMS, vol. 217, no. 1 / 02, 30 septembre 1992, pages 87-90, XP000358455 * le document en entier *</p> <p>---</p>	9,16, 18-20, 22-24
Y,D	<p>MARECHAL N ET AL: "RADIO FREQUENCY SPUTTERING PROCESS OF A POLYTETRAFLUOROETHYLENE TARGET AND CHARACTERIZATION OF FLUOROCARBON POLYMER FILMS" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, vol. 10, no. 3, 1 mai 1992, pages 477-483, XP000277987 * alinéa 2 *</p> <p>---</p>	9
Y	<p>---</p>	16
1	<p>Date d'achèvement de la recherche 17 septembre 1998</p>	Examinateur Ekhult, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2773175

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 553433  
FR 9716793

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y,D	KOLBE J ET AL: "OPTICAL LOSSES OF FLUORIDE COATINGS FOR UV/VUV APPLICATIONS DEPOSITED BY REACTIVE IAD AND IBS PROCESSES" ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE PROCEEDINGS SOCIETY OF VACUUM COATERS, 1993, pages 44-50, XP000602970 * page 45, colonne de droite, ligne 33 - page 46, colonne de gauche, ligne 11 * * page 48, colonne de gauche, ligne 7 - page 49, colonne de droite, ligne 14 *	18-20, 22-24
A	MARECHAL N ET AL: "RADIO FREQUENCY SPUTTER DEPOSITION AND PROPERTIES OF CALCIUM FLUORIDE THIN FILMS" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 74, no. 8, 15 octobre 1993, pages 5203-5211, XP000608565 * figure 2 *	18-25
A	GIBSON U J ET AL: "Ion-assisted deposition of MgF <sub>2</sub> at ambient temperatures" SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON 'THIN FILMS', STOCKHOLM, SWEDEN, 13-17 AUG. 1984, vol. 124, no. 1, pages 27-33, XP002076931 ISSN 0040-6090, Thin Solid Films, 1 Feb. 1985, Switzerland * alinéa 3 *	21
1		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
17 septembre 1998		Ekhult, H
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03/82 (PO4C13)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.